

PCT
WELTORGANISATION FÜR G
Internationales
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENT
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF D



WO 9608601A1

D108

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D21H 19/32, 21/22, 23/28, 17/59</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/08601 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1996 (21.03.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03588 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1995 (12.09.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 33 022.7 16. September 1994 (16.09.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PWA HYGIENEPAPIERE GMBH [DE/DE]; Sandhofer Strasse 176, D-68305 Mannheim (DE). (72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELSTNER, Harald [DE/DE]; Waldstrasse 10, D-64409 Messel (DE). VON PALESKE, Peter [DE/DE]; Traubenweg 9, D-64342 Seeheim (DE). HILL, Walter [DE/DE]; Am Mühlgraben 6, D-68623 Lampenheim (DE). (74) Anwalt: SIECKMANN, Ralf; Cohausz Hase Dawidowicz & Partner, Schumannstrasse 97-99, D-40237 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit Internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> <p style="font-size: 2em; opacity: 0.5; text-align: center;">SYNERGY</p>	
<p>(54) Title: TISSUE PAPER TREATING AGENT, PROCESS FOR PRODUCING TISSUE PAPER BY USING SAID TREATING AGENT AND ITS USE (54) Bezeichnung: BEHANDLUNGSMITTEL FÜR TISSUEPAPIER, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TISSUEPAPIER UNTER VERWENDUNG DES BEHANDLUNGSMITTELS UND SEINE VERWENDUNG (57) Abstract A polysiloxane-containing treating agent for tissue paper products contains 25 to 95 parts by weight of polyethylene glycol and/or glycerine liquid at room temperature, 5 to 75 parts by weight polysiloxane and 0 to 25 parts by weight water with respect to 100 parts by weight of said mixture. Also disclosed is a process for applying said medium on a tissue paper web and its use. (57) Zusammenfassung Offenbart wird ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel für Tissuepapierprodukte, welches 25 bis 95 Gewichtsteile eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerin, 5 bis 75 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 25 Gewichtsteile Wasser enthält, ein Verfahren zu seiner Aufbringung auf eine Tissuepapierbahn und seine Verwendung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Behandlungsmittel für Tissuepapier, Verfahren zur Herstellung von Tissuepapier unter Verwendung des Behandlungsmittels und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Behandlungsmittel zum Steigern der Weichheit von Tissuepapier, ein Verfahren zur Herstellung von Tissuepapier und daraus hergestellten Produkten unter Verwendung dieses Behandlungsmittels sowie die Verwendung des Behandlungsmittels.

Weichheit ist eine wichtige Eigenschaft von Tissueprodukten wie Taschentüchern, Kosmetiktüchern, Toilettenpapier, Servietten und auch Hand- oder Küchentüchern und beschreibt das Gefühl, welches das Tissuepapier bei Berührung der Haut erzeugt.

Wie im Wochenblatt für Papierfabrikation Heft 11/12, 1988, auf Seite 435 ff. in dem Artikel „Weichheit und Weichmachen von Hygiene-Tissue“ beschrieben, ist der Begriff Weichheit zwar allgemein verständlich, aber äußerst schwierig zu definieren, da keine physikalische Bestimmungsmethode und deshalb auch keine anerkannte Industrienorm als Standard zur Einstufung verschiedener Weichheitsgrade vorhanden ist.

Um die Weichheit wirklich erfassen zu können, muß sie durch eine subjektive Methode ermittelt werden, d. h. sie wird durch

einen sogenannten Panel-Test ermittelt, bei dem mehrere geschulte Testpersonen ein vergleichendes Urteil abgeben.

Weichheit läßt sich über ihre Hauptcharakteristika, die Oberflächenweichheit und die Knüllweichheit, untergliedern:

Oberflächenweichheit beschreibt das Gefühl, welches man empfindet, wenn man mit den Fingerkuppen leicht über die Oberfläche des Tissueblattes fährt.

Unter Knüllweichheit versteht man den sensorischen Eindruck, den ein mit den Händen zusammengedrücktes Tissue während des Vorgangs des Zusammendrückens erzeugt.

Die zur Erzeugung bzw. Verbesserung der Weichheit eines Tissuepapiers üblichen Maßnahmen lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen:

1. Auswahl der Rohstoffe, insbesondere der Zellstoffe,
2. maschinentechnische Maßnahmen (z. B. Mahlung, Blattbildung, Trocknung und Kreppung, Glättung) und
3. chemische Zusatz- und Hilfsstoffe.

Tissuepapiere erfordern, je nach Verwendungszweck, unterschiedliche Eigenschaften. So sind bei Küchentüchern und in noch höherem Maße bei Handtüchern Festigkeit, insbesondere Festigkeit in nassem Zustand und hohe Saugleistung erforderlich, um den Ansprüchen des Verbrauchers zu genügen. Bei anderen Produkten, wie Taschentüchern oder Gesichtstüchern sind Weichheit der Oberfläche und sehr gute Anschmiegsamkeit hervorsteckende Eigenschaften, die neben Festigkeit den Gebrauchswert dieser Produkte bestimmen. Bei Toilettenpapieren bestimmt eine Kombination von Trockenfestigkeit neben guter Weichheit und guter Dickenanmutung die Gebrauchseignung und die Verbraucherakzeptanz.

Für die Papiermacher ist es eine besondere Herausforderung, die verschiedenen, einander oft widersprechenden Einflußfaktoren in eine besondere Balance zu bringen, um hieraus die vom Verbraucher geforderten optimalen Eigenschaftskombinationen für die angestrebten Endprodukte darzustellen.

Es ist heute ein Zeichen der Zeit, daß quer über alle Produktbereiche bei Hygieneartikeln eine Verbesserung der Weichheit eine der wichtigsten Forderungen an den Papiermacher ist. Eigenschaften wie Weichheit eines Tissueproduktes werden in ihrer Grundausbildung durch den Herstellungsprozeß und die Auswahl der Roh- und Hilfsstoffe bestimmt, wie bereits vorher erörtert.

Der Tissueherstellungsprozeß umfaßt unabhängig von seinen verschiedenen Varianten die folgenden verfahrenstechnischen Schritte:

Suspendieren der Faserstoffe in Wasser, eventuell Zugabe von chemischen Hilfsmitteln zur gezielten Beeinflussung von Produkteigenschaften und Verfahrensablauf, Aktivierung der Faseroberflächen zur Erschließung des Festigkeitspotentials der Faserrohstoffe durch mechanische Behandlung wie Mahlung in einem Refiner, Blattbildung durch Ablegen der Fasern, orientiert oder in Wirrlage auf einem oder zwischen zwei endlos umlaufenden Sieben der Papiermaschine unter gleichzeitiger Entfernung der Hauptmenge an Verdünnungswasser bis auf Trockengehalte zwischen 12 und 35 %, Trocknen des gebildeten primären Faservlieses in einem oder mehreren Schritten auf mechanischem und thermischem Wege bis zu einem Endtrockengehalt von rund 93 bis 97 %. Zu den für die Tissueerzeugung relevantesten Schritten gehört weiterhin der Kreppvorgang, der beim konventionellen Prozeß dominierend die Eigenschaften des fertigen Tissueprodukts beeinflusst. Beim heute überwiegend angewandten Trockenkreppverfahren geschieht die Kreppung auf einem Trockenzyylinder, mit üblicherweise 4,5 bis 6 m Durchmesser, dem sogenannten Yankeezyylinder, mit Hilfe eines

Kreppschabers bei dem vorgenannten Endtrockengehalt des Tissuerohpapiers. Bei älteren Verfahren mit geringeren Anforderungen an die Tissuequalität wird auch das Naßkreppverfahren angewandt, das ähnlich dem Trockenkreppverfahren, jedoch bei niedrigeren Trockengehalten unter 80 %, üblicherweise bei etwa 55 bis 65 % Trockengehalt abläuft, mit einer Nachtrocknung auf anschließenden Trockenzyklindern einer Trockenpartie bis zum Endtrockengehalt. Das gekreppte, endtrockene Rohtissuepapier (Rohtissue) wird in einem folgenden Schritt auf einen tragenden Kern zu einem sogenannten Tambour oder längsgeschnitten auf Hülsen zu Mutterrollen aufgewickelt und steht in der Form für die weitere Verarbeitung zu Fertigprodukten zur Verfügung.

Zur Erzeugung mehrlagiger Tissuepapiere, wie z. B. Taschentücher, Toilettenpapier, Handtücher oder Küchentücher erfolgt vielfach ein Zwischenschritt mit der sogenannten Doublierung, bei der üblicherweise die Rohwatte (Rohtissue) in einer der gewünschten Lagenzahl des Fertigprodukts entsprechenden Tambour-Zahl abgewickelt und zu einer gemeinsamen, mehrlagigen Mutterrolle aufgewickelt wird. In diesem Verarbeitungsschritt ist häufig eine Glättung oder Kalibrierung in Zwei- oder Mehrwalzenglättwerken einbezogen. Die Glättung (Kalibrierung) kann jedoch auch in der Tissueerzeugungsmaschine nach erfolgter Trocknung und Kreppung direkt vor der Aufrollung durchgeführt werden.

Der Verarbeitungsprozeß beispielsweise zu Faltprodukten wie Taschentüchern oder Kosmetiktüchern (facials) erfolgt in nachgeschalteten, separaten Arbeitsgängen in speziellen, für die Aufgabe konstruierten Verarbeitungsmaschinen, die Vorgänge wie nochmaliges Glätten des Tissues, Randprägung, teilweise kombiniert mit einer flächigen und/oder punktuellen Verleimung zur Erzeugung von Lagenhaftung der miteinander in Verbund zu bringenden Einzellagen (Rohtissue) sowie Längsschnitt, Faltung, Querschnitt, Ablage und Zusammenführen mehrerer Einzeltücher und deren Verpackung in sogenannten Tüchertaschen oder

speziellen Schmuckkartons sowie deren Zusammenführung zu größeren Umverpackungen oder Gebinden beinhalten. Anstelle der Randprägung kann die Lagenhaftungserzeugung auch durch Rändelung erzeugt werden, wie dies z. B. bei Kosmetiktüchern üblich ist.

Neben dem beschriebenen, konventionellen Tissueherstellungsprozeß sind insbesondere in den USA, heute in zunehmendem Maße auch in Europa, abgewandelte Verfahrenstechniken in Gebrauch, bei denen durch eine spezielle Art der Trocknung innerhalb der Tissuemaschine eine Verbesserung von spezifischem Volumen und über diesen Weg eine Verbesserung der Knüllweichheit des so hergestellten Tissues erreicht wird. Diese in verschiedenen Unterarten existierenden Verfahren werden als TAD (Through Air Drying)-Verfahren (Durchströmtrocknung) bezeichnet. Ihr Charakteristikum ist, daß das die Blattbildung verlassende „primäre“ Faservlies vor der abschließenden Kontakttrocknung auf dem Yankeezyylinder auf einen Trockengehalt von etwa 80 % vorgetrocknet wird, indem Heißluft durch das Faservlies geblasen wird. Das Faservlies wird dabei durch ein luftdurchlässiges Sieb oder Belt gestützt und geführt während dessen Transport über die Oberfläche einer luftdurchlässigen, rotierenden Zylindertrommel. Durch Strukturieren des Stützsiebes oder des Beltes kann dabei ein beliebiges Muster an verdichteten und durch Verformung im feuchten Zustand auf gelockerten Zonen erzeugt werden, die zu erhöhten, mittleren, spezifischen Volumen und in Zusammenhang damit zu einer Erhöhung der Knüllweichheit führen, ohne daß die Festigkeit des Faservlieses unter das für den Gebrauch notwendige Maß absinkt. Eine weitere Einflußmöglichkeit bei der Rohtissueerzeugung auf Weichheit und Festigkeit besteht in der Anwendung einer Schichtung, bei der das zu bildende primäre Faservlies durch einen speziell konstruierten Stoffauflauf in Form stofflich unterschiedlicher Faserstoffschichten aufgebaut wird, die als Stoffstrahl gemeinsam der Blattbildung zugeführt werden. Bei der Anwendung von Schichtung gehören Faservliese, bestehend aus zwei, drei oder mehr Schichten zum Stand der

Technik, beispielsweise der DE-C 43 47 499. Durch geeignete Rohstoffauswahl in den die Schichtung bestimmenden Kanälen der Stoffauflaufaustrittsdüse, beispielsweise die Verwendung von Eukalyptusfasern auf der der Yankee-Zylinderoberfläche zugewandten Vliesseite kann die Oberflächenweichheit signifikant erhöht werden, was den aus der Rohtissueerzeugung hergestellten Produkten zugute kommt.

Darüber hinaus ist der Einsatz von Chemikalien in Form eines Lotionsauftrags auf das Rohtissue während des Rohtissue-Erzeugungsprozesses, der Doublierung oder der nachfolgenden Verarbeitung zur Weichheitsverbesserung bekannt. Der Begriff „Lotion“ umfaßt im kosmetischen Sprachgebrauch nach allgemeinem Verständnis wäßrige oder wäßrig-alkoholische Zubereitungen mit emulgierenden Wirkstoffen. Insbesondere sind die Verwendung wäßriger Lösungen oder Emulsionen von Polyhydroxyverbindungen wie Glykol oder Polyethylenglykol oder die Verwendung von Polysiloxanen zur Weichheitsverbesserung von Tissue beschrieben. Bisher nicht bekannt ist allerdings, daß eine signifikante Weichheitssteigerung als Synergieeffekt einer Mischung eines Polysiloxans mit einem Polyethylenglykol in wäßriger Emulsion erzielt werden kann.

Die Verwendung von Polysiloxanen als Behandlungsmittel zur Weichheitsverbesserung von Tissue in der Patentliteratur beschrieben. Bisher nicht bekannt ist allerdings, daß eine signifikante Weichheitssteigerung als Synergieeffekt der Verwendung einer Mischung eines Polysiloxans mit einer Polyhydroxy-Verbindung, wie z. B. Polyethylenglykol oder Glycerin in wäßriger Emulsion als Behandlungsmittel für Tissue erzielt werden kann. So betrifft die WO 90/09807 ein Tissueprodukt, welches wenigstens eine Tissueschicht enthält, wobei dieses Tissueprodukt 0,1 bis 5 Gewichtsprozent an Feststoffen einer Silikonverbindung enthält. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um eine wäßrige Emulsion und/oder Lösung dieser Silikonverbindungen. Aus diese Patentanmeldung ist das US-Patent 49 50 545 hervorgegangen.

Die EP-A-0 347 154 betrifft ein Tissuepapier mit einem Basisgewicht von 10 bis 65 g/m² und einer Dichte von nicht mehr als 0,6 g/ml, wobei dieses Papier zellulosische Fasern und ein Polysiloxanmaterial enthält, wobei die Menge wenigstens 0,004 % Polysiloxan, bezogen auf das Trocken(faser)Gewicht dieses Vliesstoffs beträgt. Gegenstand des hieraus hervorgegangen US-Patents 50 59 282 ist entsprechend eingeschränkter ein Tissuepapier mit einem Basisgewicht von 10 bis 65 g/m² und einer Dichte von nicht mehr als 0,6 g/ml, wobei dieses Papier Zellulosefasern und einen wirksamen Gehalt eines Polysiloxanmaterials enthält, wobei besagtes Polysiloxan gleichförmig auf den nach außen gerichteten Flächen des Tissuepapiers aufgetragen ist, wobei dieser wirksame Gehalt des Polysiloxans 0,004 % bis 2 % Polysiloxan, bezogen auf das Trocken(faser)gewicht des Tissuepapiers betrifft, wobei dieses Polysiloxan eine Viskosität von 25 Centistokes und mehr aufweist und nach einer Alterungszeit von zwei Wochen nach seiner Herstellung eine Benetzungszeit von nicht mehr als 2 Minuten hat. Ein Herstellungsverfahren für ein derartiges Papier ist Gegenstand der EP-A-347 153 bzw. des entsprechenden US-Patents 52 15 626.

Die WO93/02252 betrifft ein Herstellungsverfahren für Softtissuepapier mit der Schrittfolge einer Blattbildung aus wäßriger Suspension (wet laying) von Zellulosefasern unter Bildung eines Faservlieses (Vliesstoffs), Trocknung des Vliesstoffs unter Erhöhung der Temperatur des Vliesstoffs auf wenigstens 43 °C, Kreppung des Vliesstoffs bei einer Temperatur von wenigstens 43 °C, Behandlung des Vliesstoffs bei einer Temperatur von wenigstens 43 °C mit einer ausreichenden Menge eines Polysiloxans, so daß 0,004 % bis 0,75 % dieses Polysiloxans bezogen auf das Trocken(faser)gewicht dieses Tissuepapiers in diesem Vliesstoff verbleiben, wobei dieses Tissuepapier ein Basisgewicht von 10 bis 65 g/m² und eine Dichte von weniger als 0,6 g/m³ aufweist. Nach einer

bevorzugten Ausführungsform kann unter anderem gleichzeitig mit dem Polysiloxan ein wasserlösliches Tensid zugefügt werden. Dieser Gegenstand ist auch in der US-A-50 59 282 beschrieben.

Die WO94/05857 betrifft ein Verfahren zur Applikation eines chemischen Papierherstellungsadditivs zu einem trockenen Tissuepapiervlies (Tissuepapiervliesstoff, Rohtissue), wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es folgende Schritte enthält:

Zurverfügungstellung eines trockenen Tissuepapiervliesstoffs, das Verdünnen eines chemischen Papierherstellungsadditivs mit einem geeigneten Lösemittel zur Bildung einer verdünnten chemischen Lösung, die Applikation dieser verdünnten chemischen Lösung auf einer erhitzten Transferoberfläche, das teilweise Verdampfen des Lösemittels durch die Transferoberfläche unter Bildung eines dieses Papierherstellungsadditiv enthaltenden Films und die Übertragung des Films von der erhitzten Transferoberfläche auf die Oberfläche des Tissuevliesstoffs, daß eine ausreichende Menge des chemischen Papierherstellungsadditivs in der Weise erfolgt, daß 0,004 bis 2 % dieses chemischen Papierherstellungsadditivs, bezogen auf das Trocken(faser)gewicht dieses Tissuevliesstoffs in diesem Tissuevliesstoff zurückbleibt. Vorzugsweise versteht man unter diesem Papierherstellungsadditiv Weichmachungsmittel und deren Mischungen, vorzugsweise Weichmachungsmittel, die ausgewählt sind aus Schmierstoffen, Plastifizierungsmitteln und deren Mischungen, wobei diese Schmiermittel Polysiloxane sind. Sofern ein chemisches Weichmachungsmittel, welches primär als Plastifizierungsmittel dienen soll, erwünscht ist, kann es aus einer Gruppe von Chemikalien ausgewählt werden, wozu unter anderem Polyethylenglykol, beispielsweise Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 400 zählt. Aus dieser Patentanmeldung ist die US-5 256 546 hervorgegangen.

Die DE-A-28 00 132 betrifft einen weichen, schmiegsamen Hautreinigungsartikel mit einem Vlies mit einer Wischoberfläche

und einer Wischzone niedriger Dichte, wobei die Wischoberfläche eine Grenze der Wischzone niedriger Dichte darstellt, die Wischzone niedriger Dichte schmutzdurchlässig ist und eine Vielzahl von in und unter der Oberfläche liegenden Hohlräumen aufweist und wobei die Wischzone niedriger Dichte mit etwa 10 bis 150 % lipophilem Reinigungsemoliens, bezogen auf das Gewicht des Vlieses, behandelt ist. Unter dem Begriff des lipophilen Reinigungsemoliens fallen unter anderem auch Silikonöle sowie nichtionische Tenside.

Die DE-C 34 20 940 betrifft ein Mittel zum Reinigen und Abwischen des cirkumanalen Bereichs, umfassend mindestens ein Öl ausgewählt aus der Gruppe der Pflanzenöle, Tieröle und synthetischen Öle, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Komponente ein Silikonöl umfaßt.

Die EP-A-0 459 501 betrifft ein Verfahren zur Reduktion der statischen Aufladung und der Zerstörung während eines Naßdruckverfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß auf das Papier eine Silikonpolymeremulsion, welche eine Partikelgröße von weniger als 200 nm aufweist, ein kationisches Tensid und ein nichtionisches Tensid aufgebracht wird.

Weiterhin sind Patente bekannt, die die Verwendung einer Mischung aus Polyethylenglykol mit quaternären Aminen (Kationtenside) als Behandlungsmittel beschreiben, beispielsweise die US-A-5312522.

So betrifft die DE-C-34 47 499 ein nichttrocknendes Reinigungstuch, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einem Trägermaterial eine Emulsion aufgebracht ist, die mindestens aus einem Feuchtigkeitsregulator, vorzugsweise Polyethylenglykol und mindestens einem weiteren flüssigen Stoff besteht.

Weiterhin ist es bekannt, als Weichmacher bei der Herstellung von Softtissuepapier ein anionisches Tensid, nichtkationisches Tensid oder deren Mischungen einzusetzen.

Die EP-A-03 47 177 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Softtissuepapier, welches folgende Schritte aufweist:

Blattbildung aus wäßriger Suspension (wet laying) von Zellulosefasern unter Bildung eines Vlieses, Applikation einer ausreichenden Menge eines wasserlöslichen nichtkationischen Tensids, dergestalt, daß 0,01 bis 2 % dieses nichtkationischen Tensids, bezogen auf das Trocken(faser)gewicht dieses Tissuepapiers durch das Vlies zurückgehalten werden, wobei diese Applikation bei einer Faserkonsistenz von 10 bis 80 % erfolgt sowie Trocknung und Kreppung des Vlieses, wobei dieses Tissuepapier ein Basisgewicht von 10 bis 65 g/m² und eine Dichte von weniger als 0,6 g/m³ aufweist.

Die EP-A-0607796 betrifft eine eine Organo-Silikonverbindung enthaltendes Non-wovens, wobei die Verbesserung darin besteht, daß die Organo-Silikonverbindung enthält 95 bis 98 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyetherpolysiloxans, wobei die Polyethergruppen zu 30 bis 100 mol-% aus Oxyethyleneinheiten und Oxypropyleneinheiten als Rest bestehen und der Polysiloxanblock 10 bis 100 Siloxaneinheiten umfaßt, 1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Organo-Polysiloxans mit wenigstens einer Ammoniumgruppe, die am Kohlenstoffatom angebracht ist und 1 bis 20 Gew.-% Wasser oder eines wasserlöslichen Alkylenglykols.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel für Tissuepapierprodukte zur Verbesserung der Weichheit bereitzustellen, wobei es unerheblich ist, nach welchem der vorgeschriebenen Rohtissueerzeugungs- und Verarbeitungsmethoden das erfindungsgemäße Tissueprodukt erzeugt wurde. Ein derartiges Behandlungsmittel wird erhalten durch eine Mischung spezieller

Mengen wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerin als weitere Komponente, eines Anteils eines Polysiloxans sowie gegebenenfalls bis zu 25 Gewichtsprozent Wasser.

Die Applikation einer derartigen Mischung führt überraschenderweise zu einer deutlich verbesserten Weichheit von Tissueprodukten gegenüber einer reinen Polysiloxanapplikation sowie gegenüber einer reinen Polyethylenglykol- oder Glycerinapplikation (Synergieeffekt).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel, insbesondere in Form einer Lotion, für Tissuepapierprodukte, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 25 bis 95 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerin, 5 bis 75 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile Wasser enthält.

Unter der Polyhydroxy-Verbindung im Sinne der vorliegenden Verbindung versteht man eine nieder- und makromolekulare organische Verbindung, die zwei oder mehr Hydroxy-Gruppen im Molekül enthalten. Zu diesen auch Polyole genannten Polyhydroxy-Verbindungen gehören definitionsgemäß insbesondere ^{2th} ^{prop.} mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Polyethylenglykole, Pentaerythrit, Zuckeralkohole, wie z. B. Tetride, Pentite, Hexite usw., insbesondere Threitol, Erythrit, Adonit, Arabitol, Xylitol, Dulcitol, Mannitol und Sorbit, Kohlehydrate beispielsweise D(+)-Glukose, D(+)-Fruktose, D(+)-Galactose, D(+)-Mannose, L-Gulose, Saccharose, Galactose oder Maltose und synthetische Polymere wie beispielsweise Polyvinylalkohol.

Als bei Raumtemperatur, d. h. 20 °C flüssige Polyethylenglykole, werden solche mit einer mittleren Molekularmasse von 200 bis 600 bezeichnet.

Poly glycerol 150 - 800

Als Polysiloxankomponente kann eine beliebige wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Verbindung, die bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig, pastenförmig oder wachsartig vorliegt, eingesetzt werden. Die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzte Polysiloxankomponente schließt polymere, oligomere, copolymere und andere polymonomere Siloxane ein. Im folgenden soll man unter dem Begriff Polysiloxan jegliches polymeres, oligomeres oder anderes mehrfachmonomeres Siloxanmaterial verstehen. Weiterhin kann das Polysiloxanmaterial sowohl eine lineare Struktur, eine verzweigte Struktur oder eine cyclische Struktur aufweisen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist die Polysiloxankomponente monomere Siloxaneinheiten der folgenden Struktur:

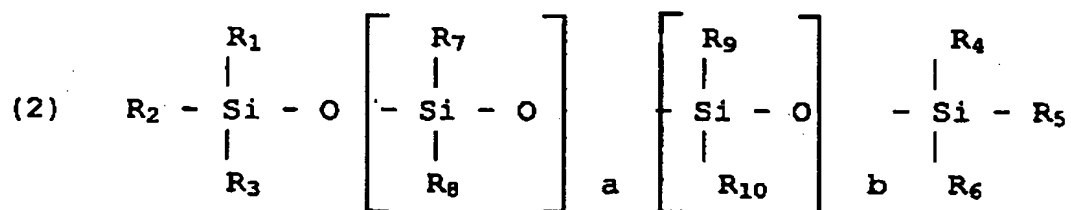


auf, wobei R_1 und R_2 für jede monomere Siloxaneinheit gleich oder verschieden sind und jeweils eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Cycloalkyl-, halogenierte Kohlenwasserstoff- oder andere Gruppe ist. Jede dieser Gruppen kann substituiert oder unsubstituiert sein. R_1 und R_2 -Gruppen von jeder speziellen monomeren Einheit können sich von den entsprechenden funktionellen Gruppen der nächsten anhängenden monomeren Einheit unterscheiden. Weiterhin können diese Gruppen sowohl geradkettig wie auch verzweigt sein oder eine cyclische Struktur aufweisen. Die Gruppen R_1 und R_2 können weiterhin und unabhängig voneinander andere Silikongruppen sein, aber sind nicht auf Siloxane, Polysiloxane und Polysilane beschränkt. Die Gruppen R_1 und R_2 können weiterhin eine große Anzahl von

organischen funktionellen Gruppen enthalten, beispielsweise Alkohol, Carbonsäure und aminofunktionelle Gruppen.

Der Substitutionsgrad und die Substitutionsart bewirken den relativen Grad der Weichheit, des seidigen Griffs und der Hydrophilität, die der Tissuepapierstruktur verliehen wird. Im allgemeinen steigt der Grad der Weichheit und des seidigen Griffs, der unter anderem von dem Polysiloxan bewirkt wird, sofern die Hydrophilität der substituierten Polysiloxankomponente abnimmt. Aminofunktionelle Polysiloxane und Polyetherpolysiloxane sind als Polysiloxankomponente im erfindungsgemäßen Behandlungsmittel besonders bevorzugt.

Bevorzugte Polysiloxane schließen lineare Organo-Polysiloxanverbindungen der folgenden allgemeinen Formel ein,



wobei jeweils die R_1 bis R_9 -Gruppen unabhängig voneinander C_1 bis C_{10} unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppen sind und R_{10} ein beliebig substituiertes C_1 bis C_{10} -Alkyl- oder Arylradikal ist. Vorzugsweise ist jede R_1 bis R_9 -Gruppe unabhängig voneinander eine C_1 bis C_{10} unsubstituierte Alkylgruppe. Dem Fachmann auf diesem Gebiete ist es bekannt, daß es keinen großen Unterschied ausmacht, ob beispielsweise R_9 oder R_{10} die substituierte Gruppe ist. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von b zu $(a+b)$ zwischen 0 und 20 %, vorzugsweise zwischen 0 und 10 % und insbesondere zwischen 1 und 5 %.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind R_1 bis R_9 -Methylgruppen, und R_{10} ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Alkenylgruppe. Derartige Materialien werden im allgemeinen hier als Polydimethylsiloxane

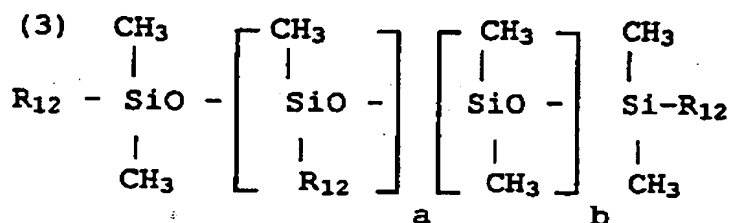
bezeichnet, die eine spezielle Funktionalität aufweisen, wie sie im vorliegenden Fall eingesetzt werden. Beispiele für derartige Polydimethylsiloxane können sein: Polydimethylsiloxane wie Dow Corning® 200 Fluid, Polydimethylcyclsiloxane wie Dow Corning® 344 und 345, Polydimethylsiloxan mit einer R₁₀-Alkylkohlenwasserstoffgruppe und ein Polydimethylsiloxan mit einem oder mehreren Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Ether-, Polyether-, Aldehyd-, Keton-, Amid-, Ester-, Thiol- und/oder anderen R₁₀ funktionellen Gruppen ein, eingeschlossen Alkyl- und Alkenylanaloge solcher funktioneller Gruppen. Beispielsweise kann eine aminofunktionelle Alkylgruppe wie R₁₀ ein aminofunktionelles oder ein aminoalkylfunktionelles Polydimethylsiloxan sein. Die beispielhafte Aufzählung dieser Polydimethylsiloxane bedeutet nicht, daß andere, nicht speziell hier genannte, hiervon ausgeschlossen sind.

Die Viskosität der als Komponente in dem erfindungsgemäßen Behandlungsmittel eingesetzten Polysiloxane kann über einen weiten Bereich variieren, solange das Polysiloxan fluid bleibt und für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Behandlungsmittel zur Applikation auf dem Tissuepapier verflüssigt werden kann. Hierunter versteht man beispielsweise Viskositäten von $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $20.000.000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ oder sogar höher. Bevorzugt sind hier Viskositäten von $15.000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $3.400.000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Hochviskose Polysiloxane, die selbst nicht fließfähig sind, können als Bestandteil eines erfindungsgemäßen Behandlungsmittels auf Tissuepapier in wirksamer Weise aufgebracht werden, indem man beispielsweise die Polysiloxankomponente erfindungsgemäß in PEG bzw. Glycerin bzw. Wasser oder in deren Mischung gelöst zusammen mit einem Tensid emulgiert oder das Polysiloxan, sofern es nicht in PEG bzw. Glycerin bzw. Wasser lösbar ist, mittels eines Lösemittels, wie beispielsweise Hexan, in Lösung bringt.

Spezielle Methoden, um die Polysiloxankomponente auf Tissuepapier aufzubringen, werden im folgenden diskutiert.

Die vorgenannten Polysiloxankomponenten sind beispielsweise in US-A-2826551, US-A-3964550, US-A-4364837, US-A-4395454, US-A-4950545, US-A-4921895 und britische Patentschrift 849433 beschrieben. Weiterhin enthält die Monographie „Silicon Compounds“, Seite 181 - 217, herausgegeben von Petrarch Systems, 1984, eine ausführliche Auflistung und Beschreibung derartiger Polysiloxane.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können als Polysiloxankomponente in den erfindungsgemäßen Behandlungsmitteln Polyethersiloxane der allgemeinen mittleren Formel eingesetzt werden,



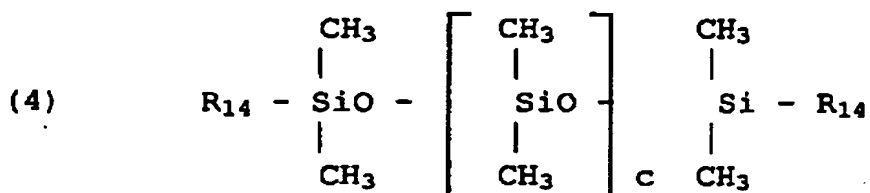
in denen R_{12} in dem Molekül gleich oder verschieden sind und eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethergruppe- $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_x$ R_{13} , wobei R_{13} Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder eine Acylgruppe ist und n einen Zahlenwert von 2 bis 2,7 aufweist und x einen numerischen Wert von 2 bis 200 besitzt, mit der Maßgabe, daß wenigstens eine der R_{12} -Gruppen im Durchschnittsmolekül eine Polyethergruppe ist; a einen numerischen Wert von 0 bis 98 hat, b einen numerischen Wert von 0 bis 98 hat und $a+b$ 8 bis 98 ist. R_{12} kann eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethergruppe sein. Allerdings muß die Bedingung erfüllt sein, daß wenigstens ein R_{12} im durchschnittlichen Molekül eine Polyethergruppe ist. Vorzugsweise sind 2 bis 5 der R_{12} -Gruppen Polyethergruppen, und

die verbleibenden R_{12} -Gruppen haben dann die Bedeutung einer Alkylgruppe, wobei die Methylgruppe besonders bevorzugt ist. Die Alkylgruppe kann aber auch bis zu 12 Kohlenstoffatomen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, die Eigenschaften des Behandlungsmittels zu variieren und auf diese Weise die Handhabung auf Tissuepapierprodukten zu verbessern. Die Polyethergruppen entsprechen der Formel $(C_nH_{2n}O)_xR_{13}$. Der Index n hat einen Zahlenwert von 2 bis 2,7. Im allgemeinen besteht die Ethergruppe aus einer Mehrzahl von Oxyethylenen und gegebenenfalls Oxypropylengruppen. Wenn der Index n 2 ist, besteht die Polyethergruppe ausschließlich aus Oxyethyleneinheiten. Sofern der Zahlenwert von n ansteigt, steigt ebenfalls der Anteil der Oxypropylengruppen an. Der numerische Wert von $n = 2,7$ bedeutet, daß 70 % der Polyethergruppen Oxypropylengruppen sind.

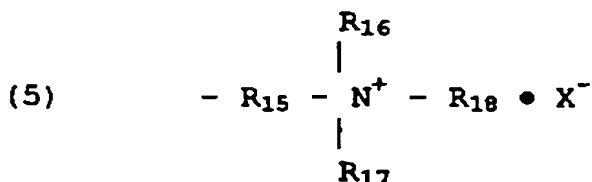
Der Index x bedeutet die Anzahl der Oxyalkyleneinheiten. Dieser Wert ist ein mittlerer Zahlenwert, da eine Mischung der Produkte von unterschiedlicher Kettenlänge üblicherweise bei der Synthese von Polyethern erhalten wird. Der Index x weist einen Zahlenwert von 2 bis 200 auf und liegt vorzugsweise bei 10 bis 50. Polyethergruppen mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 4.000 sind bevorzugt. Der Index a bedeutet die Anzahl der Methylsiloxaneinheiten, die von der R_{12} -Gruppe getragen werden. Der Index b entspricht der Anzahl der Dimethylsiloxaneinheiten. Während a und b einem Wert von 0 bis 98 annehmen können, muß die Bedingung erfüllt sein, daß die Summe von $a+b$ einen Wert von 8 bis 98 besitzt. Wenn $a = 0$ ist, ist die Polyethergruppe oder -gruppen endständig verbunden. Die Siloxane mit positiven Werten für a werden durch die R_{12} -Seitenketten modifiziert. Siloxane, bei denen die R_{12} -Gruppen in der Seitenkette angeordnet sind, sind bevorzugt. Die R_{13} -Gruppe kann Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder auch Acyl sein. Vorzugsweise ist R_{13} ein Wasserstoffatom. Sofern R_{13} eine Alkylgruppe ist, so sind niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen bevorzugt. Die Acetylgruppe ist die bevorzugte Acylgruppe.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Polysiloxankomponente folgende Formel auf:



wobei R_{14} eine Gruppe der Formel und



in denen R_{15} eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe ist, deren Kohlenstoffkette durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, R_{16} , R_{17} , R_{18} gleich oder unterschiedlich sind und Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen, von denen eine der Gruppen R_{16} , R_{17} , R_{18} eine $-(CH_2)_3 NHCOR_{19}$ -Gruppe ist, bei denen R_{19} eine Alkylgruppe mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen und X^- ein einwertiges Anion und c einen Zahlenwert von 5 bis 100 aufweist. R_{15} ist eine divalente Kohlenwasserstoffgruppe, beispielsweise die Gruppe der Formel $-CH_2-C(OH)H-CH_2-O-(CH_2)_3-$. Die R_{16} -, R_{17} -, R_{18} -Gruppen können gleich oder verschieden sein und sind Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Allerdings kann eine der vorgenannten Gruppen R_{16} , R_{17} , R_{18} auch die Bedeutung einer $(CH_2)_3 NHCOR_{19}$ -Gruppe haben.

Sofern R_{16} , R_{17} , R_{18} -Gruppen Alkylgruppen sind, so weisen diese 1 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind R_{14} -Gruppen, in denen zwei der vorgenannten R_{16} -, R_{17} -, R_{18} -Gruppen

1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und die dritte Gruppe bis zu 18 Kohlenstoffatome besitzt. Sofern eine der R_{16} -, R_{17} -, R_{18} -Gruppen eine $(CH_2)_3 NHCOR_{19}$ -Gruppe ist, so ist die R_{19} -Gruppe eine Alkylgruppe mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen. X^- ist ein einwertiges Anion, im allgemeinen eine Acetatgruppe. X kann allerdings auch eine anorganische Gruppe wie beispielsweise Cl^- sein.

Der Index „c“ gibt die Anzahl der Dimethylsiloxyeinheiten im linearen Siloxan an und hat einen Zahlenwert von 5 bis 100 und vorzugsweise 10 bis 80. Besonders bevorzugt von den vorgenannten Siloxanen sind solche Polydimethylsiloxane sowie beispielsweise Polyether-, Alkyl-, sowie mit quaternären oder betainischen Gruppen, insbesondere Stickstoffgruppen modifizierte Polydimethylsiloxane.

Besonders bevorzugte Polysiloxane sind die unter der Bezeichnung Tegopren® von der Th. Goldschmidt AG vertriebenen organo-modifizierten Siloxane mit ausgeprägter Oberflächen- und Grenzflächen-Aktivität in wäßrigen und organischen Systemen.

Dies sind Polyethersiloxane, wie sie in der Firmendruckschrift „Tegopren® Informativ“, undatiert, der Th. Goldschmidt AG unter dem Handelsnamen Tegopren® 3012, Tegopren® 3020, Tegopren® 3021, Tegopren® 3022, Tegopren® 3070, Tegopren® 5830, Tegopren® 5840, Tegopren® 5842, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5852, Tegopren® 5863, Tegopren® 5873, Tegopren® 5878, Tegopren® 5884 sowie Tegopren® 7006 vertrieben werden und üblicherweise mittlere Trübungspunkte im Bereich von unter 25 °C bis 71 °C aufweisen sowie modifizierte Siloxane in Form von Tegopren-Silikon-Quats und -Betainen, wie sie unter den Bezeichnungen Tegopren® 6920, Tegopren® 6922 und Tegopren® 6950 vertrieben werden.

Unter dem Begriff Tissuepapier oder kurz Tissue im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man sämtliche Arten von aus wäßriger Dispersion hergestellten, gekreppten Papieren mit einem Flächengewichtsbereich zwischen 10 und 65 g/m². Der Begriff Tissuepapiere deckt erfindungsgemäß beides ab, sowohl den gesamten Bereich der gekreppten Rohpapiere, auch Rohtissue genannt, insbesondere den Bereich der trockenengekreppten Rohtissuepapiere, unabhängig, ob ein- oder mehrschichtig, sowie alle aus diesen gekreppten Rohpapieren ein- oder mehrlagigen Endprodukte, wie beispielsweise Taschentücher, Gesichts- und Kosmetiktücher, Toilettenpapiere, Küchentücher, Handtücher und Servietten. Der Begriff Tissuepapier ist weiterhin unabhängig vom zu verwendenden Faserrohstoff zu sehen, insbesondere unabhängig davon, ob der Faserrohstoff ausschließlich oder überwiegend aus nativen Zellstoffen nach dem Sulfat- oder Sulfitverfahren erzeugt, oder in Abmischung mit chemo-thermo-mechanischen Holzstoffen (CTMP) verwendet wird, oder ob der verwendete Faserrohstoff einem Sekundärfaseraufbereitungsverfahren entstammt und demnach der zur Tissueerzeugung benötigte Faserrohstoff ganz oder teilweise aus „recycled fibers“ besteht. Zur Abgrenzung gegenüber sogenannten Vliesstoffen (Non-wovens) sei angemerkt, daß zwar für die Tissuepapiererzeugung die überwiegende Verwendung papiermacherisch aufgeschlossener, natürlicher, also pflanzlicher Zellstofffasern charakteristisch ist, eine anteilige Verwendung durch Veredelung modifizierter Zellstofffasern in einem Bereich von 10 bis 50 % oder sogar eine Verwendung papiermacherisch geeigneter Kunststofffasern in einem Anteil von 10 bis 30 % unter die vorgenannte Begriffsdefinition von Tissue fällt. Eine Anwendung des erfindungsgemäßen Behandlungsmittels ist über den Bereich der Tissueerzeugung hinaus auf entsprechende Gebiete des Non-woven-Bereichs und des textilen Bereichs in analoger Übertragung möglich.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das erfindungsgemäße binäre, polysiloxanhaltige

Behandlungsmittel aus 5 bis 75 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) wenigstens eines vorgenannten Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) des vorgenannten Polyethylenglykols enthalten. Bevorzugt ist allerdings in diesem Behandlungsmittel 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile Polysiloxan und als weitere Komponente 30 bis 90 Gewichtsteile, insbesondere aber 40 bis 60 Gewichtsteile des vorgenannten flüssigen Polyethylenglykols einzusetzen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das Behandlungsmittel aus 5 bis 75 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) wenigstens eines Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteilen (bzw. Gew.-%) Glycerin. Bevorzugt ist auch in diesem Falle ein Behandlungsmittel mit 10 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteilen wenigstens eines Polysiloxans und 30 bis 90 Gewichtsteilen, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteilen Glycerin.

Polyethylenglykol und Glycerin können in den erfindungsgemäßen Behandlungsmitteln in beliebigen Mengen ausgetauscht werden. Aber auch Mischungen von Polyethylenglykol und Glycerin können insbesondere unter Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten eingesetzt werden, wobei vorzugsweise die Mischungsverhältnisse 20 bis 80 Gew.-% bzw. Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bzw. Gewichtsteile des vorgenannten Polyethylenglykols und 20 bis 80 Gew.-% bzw. Gewichtsteile, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% Glycerin ausmachen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Behandlungsmittel 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerins, 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser.

Hierbei ist besonders bevorzugt, daß eine derartige ternäre Behandlungsmischung 20 bis 70 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glycerins, 30 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt neben den beiden organischen Komponenten Wasser als zusätzliche Komponente vor. Die erfindungsgemäßen Behandlungsmittel bestehen dann aus 5 bis 75 Gewichtsteilen wenigstens eines Polysiloxans, 25 bis 95 Gewichtsteilen wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere des vorgenannten Polyethylenglykols und, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorgenannten Mischung, zu 1 bis 30 Gewichtsteilen aus Wasser.

Bei dieser ternären Mischung mit Polyethylenglykol als einer der Komponenten wird bevorzugt, eine Mischung aus 30 bis 90, insbesondere aber 40 bis 60 Gewichtsteilen Polyethylenglykol, 10 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteilen Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorgenannten beiden Komponenten, 1 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser eingesetzt.

Besonders bevorzugt ist weiterhin, pro 100 Gewichtsteile Polyethylenglykol 15 bis 24, vorzugsweise 17 bis 22 Gewichtsteile Wasser einzusetzen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mit Glycerin als einer der Komponenten wird bevorzugt, eine zunächst binäre Mischung aus 30 bis 90, insbesondere aber 40 bis 60 Gewichtsteilen Glycerin, 10 bis 70 Gewichtsteilen, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteilen Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorgenannten beiden Komponenten, 1 bis 30 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser eingesetzt. Besonders bevorzugt ist weiterhin, pro 100

Gewichtsteile Glyzerin 23 bis 32 Gewichtsteile, vorzugsweise 25 bis 30 Gewichtsteile Wasser einzusetzen.

Neben diesen vorgenannten Komponenten kann das erfindungsgemäße Behandlungsmittel als weitere Mittel kosmetische Mittel mit speziellen Eigenschaften sowie sonstige, übliche Hilfsstoffe enthalten. Zu nennen sind hier beispielsweise Hautwirkstoffe auf Basis von Vitaminen oder Pflanzenextrakten, wie beispielsweise Extrakte von Roßkastanien-Samen, Birke, Arnika, Kamille oder Bisabolol selbst, Johanniskraut, Gurke, Aloe Vera oder Hamamelis, welche zum Teil auch wegen ihrer adstringierenden und heilungsfördernden Wirkung bekannt sind.

Als weitere Wirkstoffe sind hier Hautpflegemittel, beispielsweise Sorbitanfettsäureester und oxyethylierte, homologe Verbindungen des Glyzerins, Ester von oxethylierten Fettalkoholen, Fettalkoholalkanolamide, oxetylierte Fettalkohole, oxethylierte Wollfettalkohole, Glyzerinmonostearat, Stearinsäure, Cetylstearylalkohol, Vaseline und Lanolin zu nennen. Neben Lanolin selbst können auch Lanolinderivate eingesetzt werden, wie beispielsweise Lanolinalkohole oder Wollwachsalkohole, die unter der Bezeichnung Amerchol® von der Union Carbide Inc. in Verbindung mit Mineralölen vertrieben werden. Bekannt sind hier beispielsweise die Serie 400, BL, C, CAB, U9, L99, L111, L500 und RC. Weitere Lanolinderivate sind die acetylierten Lanoline, sowie hydrophile Lanolinderivate, beispielsweise Lanolin-Polyoxyethylen-Verbindungen. Dem erfindungsgemäßen Behandlungsmittel können als sonstige Zusatzstoffe auch hydrotrope Lösungsvermittler für Fettstoffe, wie beispielsweise Polyalkoholether sowie oxethylierte Fettalkohole eingesetzt werden.

Eine weitere Gruppe, die als Zusatzkomponente in den erfindungsgemäßen Behandlungsmitteln eingesetzt werden können sind quaternäre Ammoniumverbindungen, insbesondere aber quaternäre Ammoniumsalze, wie sie beispielsweise in den US-

Patenten 5312522, 5397435, 5405501, 5427696 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 95/11344, WO95/11343, WO 95/01478, WO 95/01479, WO94/29521, WO94/29520, WO94/16143 sowie WO94/19381 beschrieben sind.

Darüber hinaus können auch Riechstoffe üblicher Art zugesetzt werden, die ausgewählt sind aus natürlichen, naturidentischen oder künstlichen Riechstoffen, wobei die entsprechenden Duftstoffe bevorzugt sind. Beispielsweise werden hier Agrumenöle wie Zitronenöl, Bergamottöl, Orangenöl, Petitgrainöl, Nadelholzöle, Foin-Coupé-Riechstoffzusammensetzungen oder Blütenöle wie z. B. Rose, Jasmin, Flieder, Lavendel, ebenso wie synthetische Duftstoffe auf Basis von Menthol usw. Eine Übersicht gibt Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 20, S. 190 - 185.

Darüber hinaus können auch zusammen mit dem erfindungsgemäßen Behandlungsmittel entsprechende anorganische Pigment- oder organische Farbstoffe zugesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Tissuepapiererzeugung eingesetzt werden. Hierbei sind, nicht zuletzt auch aus ökologischen Gründen, physiologisch unbedenkliche und nicht hautirritierende Farbstoffe, insbesondere die entsprechenden Naturfarbstoffe, bevorzugt. Alle vorgenannten Zusatzstoffe und Hilfsstoffe in dem erfindungsgemäßen Behandlungsmittel können sowohl einzeln wie auch als Kombination enthalten sein.

Das vorstehend beschriebene Behandlungsmittel für Tissuepapierprodukte wird in einer Auftragsmenge im Bereich von 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, am meisten bevorzugt 2 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht der Fasern, aufgebracht.

Als Trägermaterial, auf das das Behandlungsmittel appliziert werden soll, wird vorzugsweise ein ein- oder mehrlagiges, vorzugsweise wenigstens zweilagiges und besonders bevorzugt drei- oder vierlagiges ungeprägtes oder geprägtes Tissuepapier

eingesetzt. Die einzelnen Papierbahnen können miteinander durch Randprägung oder Rändelung mechanisch verbunden, flächig oder punktuell verklebt oder auch in sonstiger Weise miteinander verbunden sein. Für die einzelnen Bahnen hat sich weiterhin ein Flächengewichtsbereich von 10 bis 40 g/m², vorzugsweise 14 bis 30 g/m², insbesondere 15 bis 25 g/m², am meisten bevorzugt von 15,5 bis 17,5 g/m² erwiesen. Bei speziellen Anwendungsfällen können jedoch auch schwerere oder leichtere Papiere mit Flächengewichtsbereichen von 8 bis 65 g/m² sinnvoll sein.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Trägermaterial auch naß verfestigt sein, wobei die üblichen gesundheitlich unbedenklichen Naßfestmittel, wie beispielsweise Epichlorhydrinharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melaminformaldehydharze sowie vernetzte kationische Polyalkylenamine verwendet werden.

Das Behandlungsmittel, welches in einer bevorzugten Ausführungsform in Form einer Emulsion vorliegt, kann mit jedem beliebigen Walzen- und Sprühauftragsverfahren oder in einem Imprägnierverfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Hierbei ist stets darauf zu achten, daß es nicht zu einer Entmischung der Emulsion kommen kann, d. h., daß während der Aufbringung die Komponenten des Behandlungsmittels gut durchmischt sein müssen, um einer Entmischung vorzubeugen. Dies geschieht beispielsweise durch hohe Scherkräfte, erzeugt beispielsweise durch schnellaufende Rührer, häufiges Umpumpen oder über eine Ultraschalldurchmischung.

Das Behandlungsmittel, welches zu einer spürbar verbesserten Weichheit von Tissueprodukten eingesetzt werden kann, kann in den verschiedensten Produktbereichen eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft erweist sich beispielsweise sein Einsatz auf Servietten, Toilettenpapier und Hand- und Küchentüchern, Taschentüchern, Kosmetiktüchern und Abschminktüchern.

Die vorstehend genannte Zusammensetzung der Behandlungslösung ist so bemessen, daß es während des Zeitraums der Verwendung beim Verbraucher bei den normalerweise im Jahresmittel herrschende Luftfeuchtigkeiten durch den Wassergehalt auch bei Daueranwendung nicht zu Hautirritationen (Austrocknung aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Polyethylenglykol oder Glycerin) kommen kann. Auch eine wasserdampfdichte, wiederverschließbare Verpackung ist nicht mehr notwendig.

Die Behandlungslösung kann sowohl im Naßteil einer Tissuepapiermaschine (Wattemaschine), am Ende der Siebpartie, vor oder innerhalb der Pressenpartie (mechanische Entwässerung), d. h. bei Feststoffgehalten zwischen 20 und 50 % ebenso wie in der nach der Pressenpartie angeordneten Trockenpartie bei Feststoffgehalten von 40 bis 97 % Fasertrockengewicht zugegeben werden. Stand der Technik sind Aufgabeorte auf dem Transfersieb/Belt, z. B. vor dem Vliestransfer bei einer TAD-Anordnung sowie die Zuführung auf das feuchte Faservlies nach dessen Transfer auf den Transport (Trocken-)filz bei einer konventionellen Ein- oder Zweifilz-Tissueerzeugungsmaschine. Weiterhin ist Stand der Technik die Zuführung von Behandlungskemikalien im Sprühaufrag auf den Yankee-Zylinder.

Bevorzugt ist eine Zugabe des Behandlungsmittels in der Tissueerzeugungsmaschine durch Sprühaufrag auf den Pope-Roller unter Erzeugung eines Behandlungsmittelfilms und dessen anschließendem Transfer auf die Tissuebahn während des Aufrollvorgangs - wobei üblicherweise die bereits gekreppte „Tissuebahn“ als Folge des vorausgegangenen Trocknungsvorganges auf dem Yankee-Zylinder noch eine Resttemperatur zwischen 20 °C und etwa 70 °C aufweist, was für die Verteilung des Behandlungsmittels und dessen Eindringen in das Rohtissue günstig ist -, auf die Berührungsfläche der einlagigen Tissuebahn mit der Oberfläche der Tragtrommel des Pope-Rollers. Neben einem Sprühaufrag über einen Düsenbalken kann auch der

Einsatz von Schleuderrotoren oder Bürstwerken sowie die indirekte Übertragung eines Behandlungsmittelfilms über Walzenauftragswerke in Frage kommen. Der Auftrag kann auch direkt auf die Tissuepapierbahn erfolgen. Besonders bevorzugt ist eine Zugabe des Behandlungsmittels innerhalb der Doubliermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine auf die Außenlagen der mehrlagig doublierten Bahn vor oder während der Kalibrierung/Glättung. Am meisten bevorzugt ist der Auftrag des Behandlungsmittels innerhalb der Verarbeitungsmaschine auf die ein- oder mehrlagige Bahn.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Softtissuepapierprodukten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf die Tissuebahn innerhalb der Siebpressenpartie und/oder Trockenpartie oder außerhalb der Tissueerzeugungsmaschine in der Doublier- oder der Verarbeitungsmaschine, also bei einer Faserstoffdichte von 20 bis 97%, bezogen auf das Trockenfasergewicht der Bahn, ein Behandlungsmittel der vorgenannten Art in einer Menge von 0,01 bis 15 % aufgebracht oder appliziert worden ist und das Faservlies nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Tissuepapierprodukte in der Weise erhalten, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel der vorstehenden Art auf die Tissuebahn oder das Faservlies nach der Trockenpartie in der Tissuepapiermaschine und besonders bevorzugt innerhalb der Doubliermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine in einer Menge von 0,01 bis 15 % auf die Bahn appliziert und das Faservlies nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn man das vorgenannte, polysiloxanhaltige Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von 35 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der einlagigen Bahn, in einer Menge von 0,5 bis 10 % auf die einlagige Bahn appliziert. Besonders bevorzugt ist es, als Tissuebahn eine mehrlagige Bahn einzusetzen und das Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von mehr als 90 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der Bahn, in einer Menge von 0,5 bis 10 % auf die Bahn appliziert.

bezogen auf das Trockenfasergewicht, auf wenigstens eine der Außenlagen der mehrlagigen Bahn in einer Menge von 1 bis 7 % zu applizieren. Ganz besonders bevorzugt ist es, das Behandlungsmittel auf die mehrlagige Tissuebahn auf beiden Außenlagen in einer Menge von 3 bis 6 % zu applizieren.

Im Rahmen des vorgenannten Verfahrens ist es bevorzugt, daß die Nachglättung durch wenigstens einen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaares erfolgt, bei denen eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahl-, Kunststoff-, Papier- oder Gummioberfläche, vorzugsweise aber einer Kunststoffoberfläche, zugeordnet ist.

Vorzugsweise wird dies in der Weise durchgeführt, daß die Nachglättung durch einen zweimaligen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaares erfolgt, bei dem zuerst eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Kunststoffoberfläche und dann spiegelbildlich eine Walze mit einer Kunststoffoberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahloberfläche zugeordnet ist.

Die Nachglättung der Tissuebahn im Anschluß an die Aufbringung des Behandlungsmittels erfolgt daher üblicherweise in der Art, daß die beidseitig besprühten Tissuebahnen durch ein Glättwerk geführt werden. Dieses Glättwerk besteht im allgemeinen aus zwei glatten Walzen mit Stahloberflächen (Stahlwalzen), deren Oberflächen meist hartverchromt sind. Diese Walzen werden hydraulisch oder pneumatisch zusammengedrückt oder aber zum Kalibrieren auf Spalt gefahren. Das heißt, eine der beiden Walzen ist fest positioniert. Die zweite oder Gegenwalze wird gegen einen Anschlag gedrückt, so daß sich die beiden Stahlwalzen nicht berühren können, sondern in einem bestimmten, meßbaren und reproduzierbaren Abstand zueinander stehen. Die durch diesen Spalt geführten Tissuebahnen werden auf Spaltbreite komprimiert und dabei geglättet. Hierbei wird die Gefügestruktur der Oberfläche vereinheitlicht, d. h. eine gleichmäßige Dicke herbeigeführt. Mithin erfolgt eine Glättung

durch Einebnung der Oberfläche in Verbindung mit einer Vergleichmäßigung des Dickeprofils unter der Prämisse einer möglichst geringen Volumeneinbuße.

Übliche Einflußfaktoren auf die Glättung sind die Linienkraft, die Oberflächentemperatur der zum Teil beheizten Walzen, die Nipbreite sowie die Nipzahl (Anzahl der Glättwerke). Eine Übersicht hierüber geben die Aufsätze in „apr Europe“, 3 (1991), Seite 121 bis 123 sowie „J.J.A. Rodal Tappi Journal“, Band 76, Nr. 12, Seite 63 bis 74 sowie die Übersicht von E. Weißhuhn und H. Holik, in „Das Papier“, Band 38 (1984), Nr. 10A.

Anstelle der beiden Stahlwalzen, die das Glättwerk bilden, kann auch ein sogenanntes Soft-Glättwerk verwendet werden. Hierbei wird eine Stahlwalze mit einer Kunststoffoberfläche gegen eine glatte Stahlwalze gedrückt. Ein solches Glättwerk wird beispielsweise von der Küsters Maschinen GmbH geliefert. Diese Soft-Glätt-Kalander sind unter anderem als MAT-ON-Line-Glättwerke bekannt. Ein weiteres Soft-Glättwerk mit Stahlwalze und Gegenwalze mit Kunststoffoberfläche ist das NIPCO-MAT-Glättwerk von der Edmund Küsters Maschinenfabrik, Krefeld, vgl. Wochenblatt der Papierfabrikation 13/91, S. 491 bis 498. Derartige Walzen sind in der DE 3445890 sowie in der EP 0273185 näher beschrieben.

Weiterhin kann anstelle der beiden Stahlwalzen, die das Glättwerk bilden, auch ein Glättwerk benutzt werden, wobei zusammen mit einer Stahlwalze oder Stahl-Gegenwalze eine Walze oder Gegenwalze eingesetzt wird, welche eine Gummi- bzw. Paperoberfläche aufweist.

Eine Übersicht über übliche Nachglättungsverfahren gibt die deutsche Patentschrift 1804418, die deutsche Offenlegungsschrift 2455895, die deutsche Patentschrift 2528803, die EP-A-0033559, das US-Patent 2179057, das US-Patent 3337388, das britische Patent 827735, sowie die deutschen Patente 822228 sowie 1045783.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung des vorgenannten polysiloxanhaltigen Behandlungsmittels zur Weichmachung von Tissuepapierprodukten, insbesondere Taschentüchern, Kosmetiktüchern, Abschminktüchern, Servietten, Toilettenpapier, Hand- und Küchentüchern.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

Auf ein Papiertaschentuch (Fertigprodukt) mit einem Flächengewicht von etwa $4 \times 15,5 \text{ g/m}^2$ wurde bei einem Fasertrockengehalt von 92 bis 97% Fasertrockengewicht im Labor eine Behandlungslösung aus 32 Gewichtsprozent Polyethylenglykol, Molekulargewicht 200, 60 Gewichtsprozent des Polysiloxans Tegopren® 3021, eines Polyethersiloxans mit einem Trübungspunkt von 38 °C der Th. Goldschmidt AG sowie 8 % Wasser unter guter Verwirbelung in einer Menge von 6 % auf das Papiertaschentuch gesprüht und einer Nachglättung unterzogen. Der Auftrag erfolgte symmetrisch auf den Außenflächen dieses Fertigtuches. Das so erhaltene Produkt wurde als A bezeichnet.

Beispiel 2:

Das Auftragungsverfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings wurde anstelle einer ternären Mischung eine binäre Mischung aus 50 Gewichtsprozent Polyethylenglykol, Molekulargewicht 200 und 50. Gewichtsprozent des Polysiloxans nach Beispiel 1 eingesetzt. Die so erhaltene Probe wurde als B bezeichnet.

Vergleichsversuch 1:

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings wurde anstelle der erfindungsgemäßen ternären Mischung das reine Polysiloxan nach Beispiel 1 in einer Menge von 6 % aufgetragen und das so erhaltene Produkt mit C bezeichnet.

Vergleichsversuch 2:

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, allerdings anstelle der erfindungsgemäßen ternären Mischung ein reines Polyethylenglykol mit dem Molekulargewicht 200 in einer Menge von 6 % aufgetragen. Das so erhaltene Produkt wurde mit D bezeichnet. Sämtliche Tücher der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsversuche 1 und 2 wurden in einem 2-Walzen-(Stahl/Kunststoff)Glättwerk unter identischen Bedingungen (Geschwindigkeit, Temperatur, Anpreßdruck) reproduzierbar nachgeglättet.

Die haptischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte A und B wurden mit den entsprechenden haptischen Ergebnissen der Vergleichsprodukte C (reines Polysiloxan) und D (reines Polyethylenglykol) (PEG) verglichen und diese Produkte im Rahmen eines sogenannten Panel-Tests (in Anlehnung an „Manual on Sensory Testing Methods, ASTM, Special Technical Publication 434, S. 22; Testform D-Ranking Methods-Rank Order, Elevents Printings February 1993) ausgewertet. Hierbei wurde die steigende Weichheit, hier definiert als die Summe aus Oberflächensanfttheit und Knüllweichheit von einer Personengruppe von 9 Personen nach folgendem Verfahren bewertet:

Die zu prüfenden Papiertaschentücher waren zweimal hälftig gefaltet, so daß die Probenkennung für die Testperson nicht erkennbar ist und in jedem Fall die gleiche Außenseite der Bewertung dargeboten wird. Die solchermaßen gefalteten Tücher waren den Testpersonen übergeben mit der Anweisung, die

gefalteten Tücher zwischen Daumen, Daumenballen und Finger reibend und knüllend hinsichtlich ihrer Knüllweichheit und der Oberflächenweichheit zu prüfen und daraufhin die Tücher nach steigendem, subjektivem Qualitätsempfinden in Reihe zu legen. Die Muster wurden in der Rangfolge von 1, d. h. bestes, bis 4, d. h. schlechtestes, bewertet.

Im Test zeigte sich, daß die erfindungsgemäßen Produkte A und B von 7 der 9 Testpersonen als sehr gut in der Weichheit bezeichnet und im Bezug auf die Vergleichsprodukte C und D als eindeutig weicher bezeichnet wurden. Im Gegensatz dazu empfand nur eine der 9 Testpersonen das Produkt D als weicher gegenüber dem erfindungsgemäßen Produkt A, und eine von 9 Testpersonen das Vergleichsprodukt C weicher als die erfindungsgemäßen Produkte A und B. Der Panel-Test zeigt weiterhin, daß die erfindungsgemäßen Produkte A und D signifikant besser im Bezug auf Knüllweichheit und Oberflächenweichheit sind als die Vergleichsprodukte C und D.

Die Ergebnisse dieses Panel-Tests sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben:

	Lotion Zusammensetzung Gewichtsteile			Auftrags- menge (%)	Rang- summe	Rangfolge								
	PEG	Wasser	Siloxan			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
A	PEG/Wasser/ Siloxan	32	8	60	6	19,0	2	3	2	2	2	2	2	2
B	PEG/Siloxan	50	-	50	6	11,0	1	1	3	1	1	1	1	1
C	Siloxan	-	-	100	6	30,0	4	4	1	4	3	4	3	4
D	PEG	100	-	-	6	30,0	3	2	4	3	4	3	4	3

Kennung der Testpersonen

Neben diesem ersten betriebsinternen Panel-Test wurde weiterhin ein Studioverbrauchertest mit 160 Personen durchgeführt. Hierbei wurden Muster mit einer Lotionszusammensetzung Polyethylenglykol/Polysiloxan/Wasser in einem Verhältnis von 72/10/18 bei einer 3 %igen Auftragsmenge als deutlich weicher beurteilt als ein entsprechendes Vergleichsmuster mit reinem Siloxan. Hier wurde wiederum als Polysiloxan das in Beispiel 1 beschriebene Polysiloxan und als Polyethylenglykol das in Beispiel 1 beschriebene Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 eingesetzt.

Patentansprüche

1. Polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel für Tissuepapierprodukte, insbesondere in Form einer Lotion, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 bis 95 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerin, 5 bis 75 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 0 bis 35 Gewichtsteile Wasser enthält.
2. Behandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 90 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerins, 10 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan sowie, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 1 bis 30 Gewichtsteile Wasser enthält.
3. Behandlungsmittel nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 70 Gewichtsteile wenigstens einer Polyhydroxy-Verbindung, insbesondere wenigstens eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols und/oder Glyzerins, 30 bis 70 Gewichtsteile Polysiloxan und, bezogen auf 100 Gewichtsteile dieser Mischung, 5 bis 25 Gewichtsteile Wasser enthält.
4. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 75 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteile eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglykols enthält.

5. Behandlungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 70 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans sowie 30 bis 90 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile des Polyethylenglykols enthält.
6. Behandlungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 75 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans und 25 bis 95 Gewichtsteile Glyzerin enthält.
7. Behandlungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 70 Gewichtsteile, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsteile wenigstens eines Polysiloxans und 30 bis 90 Gewichtsteile, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsteile Glyzerin enthält.
8. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Komponente aus 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gewichtsteilen des vorgenannten Polyethylenglykols und 20 bis 80 Gewichtsteilen, vorzugsweise 30 bis 70 Gewichtsteilen des vorgenannten Glyzerins enthält.
9. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan eine Viskosität von $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ bis $20.000.000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ aufweist.
10. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan ein Polydimethylsiloxan ist, welches gegebenenfalls in seiner Seitenkette wenigstens eine Betaingruppe, insbesondere eine Tetraalkylammoniumgruppe, aufweist.

11. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan ein Polyethersiloxan, insbesondere mit mittleren Trübungspunkten im Bereich von unter 25 °C bis 71 °C ist.
12. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin kosmetische Mittel mit speziellen Eigenschaften, beispielsweise Hautpflegemittel und/oder Hautwirkstoffe auf Basis von Pflanzenextrakten und/oder Riechstoffe.
13. Behandlungsmittel nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin Hilfsstoffe wie beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen und/oder Lösungsvermittler und/oder Naßfestmittel enthält.
14. Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 13 auf das Faservlies oder die „Tissuebahn“ innerhalb der Sieb-/Pressenpartie und/oder Trockenpartie, also bei einer Faserstoffdichte von 20 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der Bahn, in einer Menge von 0,01 bis 15 % appliziert und das Faservlies nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht.
15. Verfahren zur Herstellung von Tissuepapierprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel gemäß Ansprüchen 1 bis 13 auf das Faservlies oder die Tissuebahn nach der Trockenpartie in der Tissuepapiermaschine und besonders bevorzugt innerhalb der Doublriermaschine bzw. innerhalb der Verarbeitungsmaschine in einer Menge von 0,01 bis 15 % auf die Bahn appliziert und die Bahn nach der Applikation einer Nachglättung unterzieht.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das polysiloxanhaltige Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von 35 bis 97 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht der einlagigen Bahn, in einer Menge von 0,5 bis 10 % appliziert.
17. Verfahren nach Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Tissuebahn eine mehrlagige Bahn ist und das Behandlungsmittel bei einer Faserstoffdichte von mehr als 90 %, bezogen auf das Trockenfasergewicht, auf wenigstens eine der Außenlagen der mehrlagigen Bahn in einer Menge von 1 bis 7 % appliziert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel auf die mehrlagige Tissuebahn auf beiden Außenlagen in einer Menge von 3 bis 6 % appliziert wird.
19. Verfahren nach Ansprüchen 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung des Behandlungsmittels in der Tissueerzeugungsmaschine durch Sprühauftrag auf den Pope-Roller unter Erzeugung eines Behandlungsmittelfilms und dessen anschließendem Transfer auf die Tissuebahn während des Aufrollvorgangs erfolgt.
20. Verfahren nach Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachglättung durch wenigstens einen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaares erfolgt, bei dem eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahl-, Kunststoff-, Papier- oder Gummioberfläche, vorzugsweise einer Kunststoffoberfläche zugeordnet ist.

21. Verfahren nach Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachglättung durch einen zweimaligen Durchgang der Tissuebahn durch einen Spalt eines Walzenpaares erfolgt, bei dem zuerst eine Walze mit einer Stahloberfläche einer Gegenwalze mit einer Kunststoffoberfläche und dann spiegelbildlich eine Walze mit einer Kunststoffoberfläche einer Gegenwalze mit einer Stahloberfläche zugeordnet ist.
22. Verfahren nach Ansprüchen 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung des Behandlungsmittels auf das Faservlies im Rahmen eines konventionellen Tissueherstellungsprozesses erfolgt.
23. Verfahren nach Ansprüchen 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung des Behandlungsmittels auf das Faservlies im Rahmen einer Durchströmtrocknung bzw. eines TAD-Verfahrens erfolgt.
24. Verwendung des Behandlungsmittels nach Ansprüchen 1 bis 13 für die Behandlung von Tissuepapierprodukten, insbesondere Taschentücher, Kosmetiktüchern, Abschminktüchern, Servietten, Toilettenpapier und Küchentüchern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 95/03588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H19/32 D21H21/22 D21H23/28 D21H17/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 312 522 (VAN PHAN DEAN ET AL) 17 May 1994 cited in the application ---	
A	US,A,4 950 545 (WALTER REBECCA S ET AL) 21 August 1990 cited in the application ---	
A	EP,A,0 347 153 (PROCTER & GAMBLE) 20 December 1989 cited in the application ---	
A	US,A,5 246 545 (AMPULSKI ROBERT S ET AL) 21 September 1993 & WO,A,94 05857 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 1996

Date of mailing of the international search report

29.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03588

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US-A-5312522	17-05-94	AU-B-	6029494	15-08-94
		EP-A-	0679205	02-11-95
		FI-A-	953425	13-07-95
		NO-A-	952760	14-09-95
		WO-A-	9416143	21-07-94

US-A-4950545	21-08-90	AU-B-	5181190	26-09-90
		CA-A-	2009443	24-08-90
		WO-A-	9009807	07-09-90
		US-A-	5227242	13-07-93

EP-A-0347153	20-12-89	AT-T-	120820	15-04-95
		AT-T-	132556	15-01-96
		AT-T-	122424	15-05-95
		AU-B-	634963	11-03-93
		AU-B-	3636389	21-12-89
		AU-B-	613765	08-08-91
		AU-B-	3636489	21-12-89
		AU-B-	634964	11-03-93
		AU-B-	3636889	21-12-89
		CA-A-	1328335	12-04-94
		CA-A-	1330382	28-06-94
		CA-A-	1328035	29-03-94
		DE-D-	68914338	11-05-94
		DE-T-	68914338	18-08-94
		DE-D-	68922024	11-05-95
		DE-T-	68922024	28-09-95
		DE-D-	68922529	14-06-95
		DE-T-	68922529	21-09-95
		EP-A-	0347154	20-12-89
		EP-A-	0347176	20-12-89
		EP-A-	0347177	20-12-89
		ES-T-	2070174	01-06-95
		ES-T-	2050802	01-06-94
		ES-T-	2071658	01-07-95
		JP-A-	2224626	06-09-90
		JP-A-	2099690	11-04-90
		JP-A-	2099691	11-04-90
		US-A-	5059282	22-10-91
		AU-B-	634712	04-03-93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(information on patent family members)

International Application No

PCT/EP 95/03588

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0347153		AU-B- 3636589 CA-A- 1330381 JP-A- 3000900 US-A- 5164046	26-07-90 28-06-94 07-01-91 17-11-92
US-A-5246545	21-09-93	AU-B- 5084193 CA-A- 2143340 CZ-A- 9500507 EP-A- 0656971 FI-A- 950863 NO-A- 950699 WO-A- 9405857	29-03-94 17-03-94 15-11-95 14-06-95 19-04-95 26-04-95 17-03-94

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inform. Aktenzeichen
PCT/EP 95/03588

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H19/32 D21H21/22 D21H23/28 D21H17/59

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 312 522 (VAN PHAN DEAN ET AL) 17.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US,A,4 950 545 (WALTER REBECCA S ET AL) 21.August 1990 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 347 153 (PROCTER & GAMBLE) 20.Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US,A,5 246 545 (AMPULSKI ROBERT S ET AL) 21.September 1993 & WO,A,94 05857 in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22.Januar 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

29.01.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bekehrter

Songy, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Patentnummer

PCT/EP 95/03588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5312522	17-05-94	AU-B- 6029494	15-08-94
		EP-A- 0679205	02-11-95
		FI-A- 953425	13-07-95
		NO-A- 952760	14-09-95
		WO-A- 9416143	21-07-94

US-A-4950545	21-08-90	AU-B- 5181190	26-09-90
		CA-A- 2009443	24-08-90
		WO-A- 9009807	07-09-90
		US-A- 5227242	13-07-93

EP-A-0347153	20-12-89	AT-T- 120820	15-04-95
		AT-T- 132556	15-01-96
		AT-T- 122424	15-05-95
		AU-B- 634963	11-03-93
		AU-B- 3636389	21-12-89
		AU-B- 613765	08-08-91
		AU-B- 3636489	21-12-89
		AU-B- 634964	11-03-93
		AU-B- 3636889	21-12-89
		CA-A- 1328335	12-04-94
		CA-A- 1330382	28-06-94
		CA-A- 1328035	29-03-94
		DE-D- 68914338	11-05-94
		DE-T- 68914338	18-08-94
		DE-D- 68922024	11-05-95
		DE-T- 68922024	28-09-95
		DE-D- 68922529	14-06-95
		DE-T- 68922529	21-09-95
		EP-A- 0347154	20-12-89
		EP-A- 0347176	20-12-89
		EP-A- 0347177	20-12-89
		ES-T- 2070174	01-06-95
		ES-T- 2050802	01-06-94
		ES-T- 2071658	01-07-95
		JP-A- 2224626	06-09-90
		JP-A- 2099690	11-04-90
		JP-A- 2099691	11-04-90
		US-A- 5059282	22-10-91
		AU-B- 634712	04-03-93

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Pat. Anzeichen

PCT/EP 95/03588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0347153		AU-B- 3636589	26-07-90
		CA-A- 1330381	28-06-94
		JP-A- 3000900	07-01-91
		US-A- 5164046	17-11-92

US-A-5246545	21-09-93	AU-B- 5084193	29-03-94
		CA-A- 2143340	17-03-94
		CZ-A- 9500507	15-11-95
		EP-A- 0656971	14-06-95
		FI-A- 950863	19-04-95
		NO-A- 950699	26-04-95
		WO-A- 9405857	17-03-94
